

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>G 01 K 11/12  
G 09 F 9/00

識別記号

3 6 2

庁内整理番号

A-7269-2F  
6866-5C

④ 公開 平成1年(1989)5月2日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑥ 発明の名称 透明一不透明可変作用利用感温表示用具

② 特 願 昭62-270446

② 出 願 昭62(1987)10月28日

⑦ 発 明 者 浜 中 博 義 千葉県八千代市大字村上1113番地1

⑦ 出 願 人 浜 中 博 義 千葉県八千代市大字村上1113番地1

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

透明一不透明可変作用利用感温表示用具

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 一部もしくは全部が透明な密閉性枠材(以下、所定の枠材と称する。)の中に常圧下で曇点を示す水溶性ノニオン界面活性剤の水系溶液を充填させることよくなる透明一不透明可変作用利用感温表示用具。
- (2) 所定の枠材が半球、だ円球もしくは完全球状のものである、特許請求の範囲第1項記載の透明一不透明可変作用利用感温表示用具。
- (3) 所定の枠材が中空のボトル状のものである、特許請求の範囲第1項記載の透明一不透明可変作用利用感温表示用具。
- (4) 所定の枠材が空間をもつかたちで平板を重ねたものである、特許請求の範囲第1項記載の透明一不透明可変作用利用感温表示用具。

- (5) 所定の枠材が中空部に文字および/もしくは図形を型どったものである、特許請求の範囲第1項記載の透明一不透明可変作用利用感温表示用具。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、種々の形状を有する一部もしくは全部が透明な密閉性のある枠材の中に曇点現象を呈するノニオン界面活性剤の水系溶液を充填させてつくる透明一不透明可変作用利用感温表示用具に関するものであり、さらに詳しくは、浴室用玩具の目玉や、お湯もしくは燗をした酒を入れるのに工夫したマジックボトルや、こたつの廻りでの文字及び図形遊び用具をはじめ、授乳ビンや植物栽培器の使用時の管理において、内填された界面活性剤の水溶液が予め定められた温度で透明一不透明の可逆変化を示すことの感温特性を実生活の上での便利さをもたらす有益性として役立てたり、また、遊びを与える興味の対象とさせるものである。

〔従来技術〕

透明—不透明可変作用を利用した生活用実用器具、または、玩具等は従来ほとんど知られていず、増して、材料により任意に選択できる固有の温度を境にして、低温側で透明であり、高温側で不透明になるというノニオン界面活性剤水系溶液の曇点現象を表示用具の作用機構として取り入れたものは全く知られていない。

なお、ノニオン界面活性剤の曇点現象を利用した工業的応用例としては西独ヘンケル社で開発した半光沢ニッケルめっき成型法があるが、(油化学、第33巻、第8号、482～483頁、1984年参照)これは、表示用具を示唆するものではなく、したがって、本発明とは全く無関係のものである。また、この応用例では、密閉槽を使用することはせず、そのために、空気中から入る炭酸ガス及び酸素などによって、水溶液中でノニオン界面活性剤の分解がなされるので、繰り返し長時間、使用するということは行なっていない。

#### [発明の開示]

本発明者は、種々研究の結果、一部もしくは全

例えば、2-エチルヘキシルアルコール、ドデシルアルコール、イソトリデシルアルコール、ヘキサデシルアルコール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール等の高級アルコールのエチレンオキシド付加体もしくはエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共付加体、ノニルフェノール、オクチルフェノール等のエチレンオキシド付加体もしくはエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共付加体、ドデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、オレイルアミン等の脂肪族アミンのエチレンオキシド付加体もしくはエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共付加体、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート等の、いわゆるTWEEN型界面活性剤、ポリオキシエチレングリコールとラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等の脂肪酸との間のエステル類、ショ糖の各種脂肪酸エステル類及びブロ

部が透明な密閉容器(以下、所定の枠材と称する。)を目的に合せた形状とし、その中に常圧下で曇点現象を呈する水溶性ノニオン界面活性剤の水系溶液(以下、所定の界面活性剤の水系溶液と称する。)を充填させたものが非常に鋭敏に透明—不透明可変作用を行い、しかも、長時間、固有の温度での変化を再現性良く示し、数々の用途で感温表示用具として役立ち得るという発明に到達した。

ここで、本発明において使用される材料について説明すると、先ず、所定の枠材は透明性を有する材料であれば、有機物、無機物の種類を選ばず、ソーダガラス、石英ガラス等のガラス質のものから、アクリル樹脂、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニール、ポリカーボネート、ポリエステル、AS樹脂等の各種成型物まで自由に使用することができる。この場合、必要に応じて、付属される不透明の材料も、上述の材料と接合するものであれば、有機物、無機物の種類を選ばず、使用され得る。

次に、所定の界面活性剤の水系溶液としては、例

ニック型、テトロニック型界面活性剤として知られる、平均重合度の各種異なるポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール共重合体等で代表される親水性ノニオン界面活性剤の0.3～30%水系溶液のうち、常圧下、100℃未満で曇点を示すものが使用できる。

また、本発明では、所定の枠材の材料は各一種類である必要はなく、例えば、内側を熱伝導性の良いガラスとし、外側を耐衝撃性のあるプラスチックとするということもできる。同様に、所定の界面活性剤の水系溶液も、上述した界面活性剤をそれぞれ一種類だけ原料とするということはなく、目的に応じて、感温変化を来すように曇点を調整する必要から、二種類以上を原料として使用したり、アルコール、ジオキサン等の親水溶性溶媒を共存させることも行い得る。

また、それぞれ曇点の異なる界面活性剤の水系溶液を所定の枠材中に封入したものを一つに組み合わせた表示装置をつくり、加熱もしくは冷却の過程で個々が差をもって応答するように、仕組む

こともできる。

以上は、透明・不透明の可逆変化が一方の側に完全に行われた後の定常状態を主として利用するものであるが、本発明ではさらに、例えば、中空球にした所定の枠材中に所定の界面活性剤の水系溶液を密封したマジックボールをつくり、加熱処理をすることにより生じる不透明部分の広がりの様子を見て楽しむというような玩具も導き得る。

なお、本発明の透明-不透明可変作用利用感温表示用具は、ロイコ染料等を応用した示温塗料や、紫外線応答染料等と組み合わせた複合型の感温表示用具をさらに導くこともできる。

#### [実施例]

以下、実施例によって本発明をさらに説明する。

#### 実施例 1

第1図及び第2図で示した浴室用玩具において、外側の半円部をソーダガラス（但し、 $\text{SiO}_2$  73%、 $\text{Na}_2\text{O}$  16%含有のもの）製とし、内側の円板部を黒色SBRゴム製とした枠材（1）の中にココナツアルキルアミン（但し、 $\text{C}_{18}$  : 15%、 $\text{C}_{16}$  : 60%、 $\text{C}_{14}$  :

10%、 $\text{C}_{12}$  : 15%、 $\text{C}_{10}$  : 5%のもの）の5モルエチレンオキシド付加体の2%水溶液（2）を充填させた目玉用具を取付けた。つづいて、この魚型玩具（3）を常温の水（4）の中に投入し、目玉が生きている状態（透明）を確認した後（第1図）今度は、40℃の温水（5）のなかに投入し、目玉が死んでいる状態（不透明）になるのを確認した（第2図）。この透明-不透明の変化は35℃において行われ、常温及び40℃の水中への交互投下を1日30往復つづ、3ヶ月間行ったが、35℃での透明-不透明可逆変化の再現性は保持され、目玉の部分の感温表示用具としての特性が十分に発揮された。

#### 実施例 2

実施例1と同様の浴室用魚型玩具において、ポリスチレン樹脂でつくった円球状の枠材（但し、魚型玩具本体に接着させる側の一部を小円状に黒く着色させ、不透明としているもの）の中にラウリルアミンの6モルエチレンオキシド付加体の1%水溶液を充填させた目玉用具を取付けた。しかる後、実施例1と同様に、作成した魚型玩具を常温及び40℃

#### 実施例 3

実施例1と同様の浴室用魚型玩具において、ポリ塩化ビニル樹脂でつくった半球状の枠材（但し、魚型玩具本体に接着させる側の円板部の中心部を小円状に黒く着色させ、不透明としているもの）の中に、ポリオキシエチレングリコール（但し、平均分子量400のもの）のモノラウリン酸エステル3部、エチルアルコール5部および水92部からなる溶液を充填させた目玉用具を取付けた。しかる後、実施例1と同様に、作成した魚型玩具を常温及び40℃の水中へ、1日各50回づつ交互に投下させることを3ヶ月間行ったが、35℃での透明-不透明可逆変化の再現性は保持され、目玉部分の感温表示用具としての機能が十分に満たされた。

#### 実施例 4

実施例1と同様の浴室用魚型玩具において、メタ

クリル樹脂でつくった球状の枠材（但し、魚型玩具本体に接着させる側の内部に、同様にアクリル樹脂でつくった黒色球状物を接着させているもの）の中に、オキシエチレンセグメントを30（重量）%含有するポリオキシエチレングリコール・ポリオキシプロピレングリコールブロックポリマーの5%水溶液を充填させた目玉用具を取付けた。しかる後、実施例1と同様に、作成した魚型玩具を常温及び40℃の水中へ、1日各10回づつ、交互に投下させることを6ヶ月間行ったが、38℃での透明-不透明可逆変化の再現性は保持され、目玉部分の感温表示用具としての機能が十分に満たされた。

#### 実施例 5

第3図及び第4図で示したマジックボトルにおいて、内側を石英ガラス（ $\text{SiO}_2$  99.7%以上含有するもの）製とし、外側をメタクリル樹脂製とした枠材（6）の中に、ラウリン酸の10モルエチレンオキシド付加体の0.3%水溶液（7）を入れて、密封した。しかる後、このマジックボトルの中に、55℃の温水（8）を注ぎ、マジックボトルが不透明に

なるのを確認した(第3図)。その後、常温にて20分間放置させ、その温度が50℃以下に下がったもの(9)になった時に、マジックボトルが透明になるのを確認した(第4図)。この不透明→透明の変化は50℃において行われ、上記の温水の注入を1日10回づつ、6ヶ月間行ったが、50℃での透明→不透明可逆変化の再現性は保持され、感温表示用具としての機能が十分に満たされた。

#### 実施例6

実施例5と同様のマジックボトルにおいて、ポリプロピレン樹脂でつくった枠材の中にオクチルフェノールの9モルエチレンオキシド付加体の3%水溶液を密封させたものを作成した。しかる後、実施例5と同様に、作成したマジックボトルに55℃の温水を注ぎ、それが、50℃以下になるまで放置させることを1日10回づつ、6ヶ月間行ったが、50℃での透明→不透明可逆変化の再現性は保持され、感温表示用具としての機能が十分に満たされた。

#### 実施例7

実施例5と同様のマジックボトルにおいて、ポリ

置させたところ、透明性が復活した。この透明→不透明の変化は40℃において行われ、常温環境下と45℃の温度条件のところに各30分、交互に静置させることを1日10回づつ、6ヶ月間行ったが、40℃での透明→不透明可逆変化の再現性が保持され、感温表示用具としての機能が十分に満たされた。

#### 実施例9

実施例8と同様の中空平板において、ポリブチレンテレフタレートでつくった枠材の中に、ポリオキシエチレングリコール(但し、平均分子量450のもの)のモノパルミチン酸エステル2部、ジオキサン8部および水90部からなる溶液を密封させたものを作成した。しかる後、これを、実施例8と同様に常温環境下と45℃の温度条件のところに各30分、交互に静置させることを1日10回づつ、6ヶ月間行ったが、37℃での透明→不透明可逆変化の再現性が保持され、感温表示用具としての機能が十分に満たされた。

#### 実施例10

カーボネート樹脂でつくった枠材の中にポリ(20モル)オキシエチレンソルビタンモノステアレートの1%水溶液を密封させたものを作成した。しかる後、実施例5と同様に、作成したマジックボトルに80℃の熱水を注ぎ、それが76℃以下になるまで放置させることを1日20回づつ、3ヶ月間行ったが、76℃での透明→不透明可逆変化の再現性が保持され、感温表示用具としての機能が十分に満たされた。

#### 実施例8

第5図及び第6図で示した中空平板において、ソーダガラス(但し、 $\text{SiO}_2$  72%、 $\text{Na}_2\text{O}$  13% 含有のもの)を貼り合わせて、つくった枠材(10)の中に、オキシエチレンセグメントを28(重量)%含有するポリオキシエチレングリコール・ポリオキシプロピレングリコールブロックポリマーの30%水溶液(11)を注入させた。しかる後、これを、常温環境下(第5図)から45℃の恒温器の中に移して、静置させたところ(第6図)、透明から不透明へと変化した。再び常温環境下にもどして、静

置させたところ、透明性が復活した。この透明→不透明の変化は40℃において行われ、常温環境下と45℃の温度条件のところに各30分、交互に静置させることを1日10回づつ、6ヶ月間行ったが、40℃での透明→不透明可逆変化の再現性が保持され、感温表示用具としての機能が十分に満たされた。

しかる後、これを、実施例8と同様に常温環境下と45℃の温度条件のところに各30分、交互に静置させることを1日10回づつ、6ヶ月間行ったが、39℃での透明→不透明可逆変化の再現性が保持され、感温表示用具としての機能が十分に満たされた。

#### 実施例11

第7図及び第8図で示した玩具において、AS樹脂を貼り合わせて、つくった枠材(12)の星の図形の中空部(13)と、ほしという文字の中空部(14)の中に、ノニルフェノールの8モルエチレンオキシド付加体の1%水溶液を入れて、密封した。しかる後、この玩具を10℃の温度環境下(第7図)から30℃の温度環境下のところへ移して、静置させた

ところ(第8図)透明から不透明へと変化した、再び10℃の温度環境下にもどして、静置させたところ、透明性が復活した。この透明-不透明の変化は20℃において行われ、10℃と30℃の各温度環境の往復を1日30回づつ、2ヶ月間行ったが、20℃での透明-不透明可逆変化の再現性が保持され、感温表示用具としての機能が十分に満たされた。

#### 実施例12

実施例11と同様の玩具において、ソーダガラス(但し、 $\text{SiO}_2$  71%、 $\text{Na}_2\text{O}$  15%含有のもの)とメタクリル樹脂とを貼り合わせて、つくった枠材の中空部に、オクチルフェノールに7モルのエチレンオキシドを付加させた後、さらに、1モルのプロピレンオキシドを付加させて得た生成物の0.3%水溶液を密封させたものを作成した。しかる後、これを、実施例11と同様に、10℃と30℃の各温度環境間を1日30回づつ往復させることを、2ヶ月間行ったが、20℃での透明-不透明可逆変化の再現性が保持され、感温表示用具としての機能が十分に満たされた。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は浴室用玩具を示したもので1は目玉様の枠材、2はココナッツアルキルアミンの5モルエチレンオキシド付加体の2%水溶液、3は魚型玩具そのものであり、4は常温の水、5は40℃の温水である。

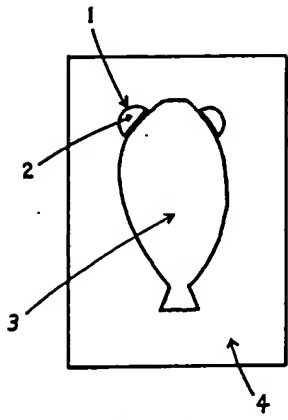
第3図及び第4図はマジックボトルを示したもので、6は内側を石英ガラス製とし、外側をメタクリル樹脂性とした枠材、7はラウリン酸の10モルエチレンオキシド付加体の0.3%水溶液、8は55℃の温水、9は50℃以下になった温水である。

第5図及び第6図は中空平板を示したもので、10はソーダガラスを貼り合わせてつくった枠材であり、11はポリオキシエチレングリコール・ポリオキシプロピレングリコールブロックポリマーの30%水溶液である。

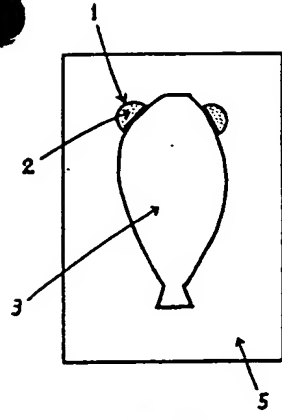
第7図及び第8図は平板玩具を示したもので、12はAS樹脂を貼り合わせてつくった枠材であり、13はノニルフェノールの8モルエチレンオキシド付加体の1%水溶液を充填させている星の図形の中空部

以上のように一部もしくは全部が透明な密封性のある枠材の中に曇点現象を呈するノニオン界面活性剤の水系溶液を充填させてつくった本発明の透明-不透明可変作用利用感温表示用具は、各種の用途において、長時間安定した感温表示機能を示すことが確認されたが、これは、所定の界面活性剤の水系溶液を密封性を伴った所定の枠材中に封入してはじめて得られるものであり、それにより、温度変化が起こらず、また、外気との接触によるノニオン界面活性剤原料の酸化劣化や、細菌の混入による水系溶液自体の腐敗が防止される結果、実際に役立つ用具となり得るのである。

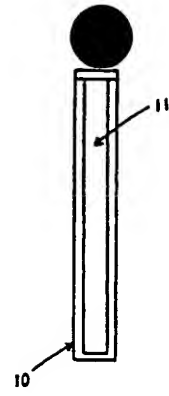
であり、14は同じくノニルフェノールの8モルエチレンオキシド付加体の1%水溶液を充填させているほしという文字の中空部である。



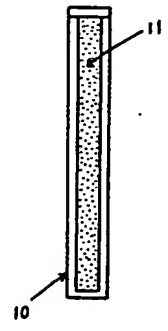
第1図



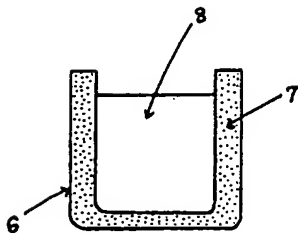
第2図



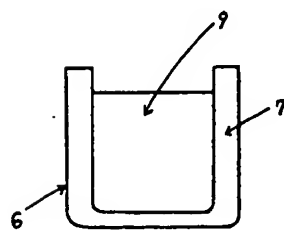
第5図



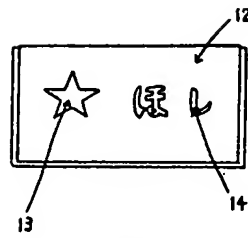
第6図



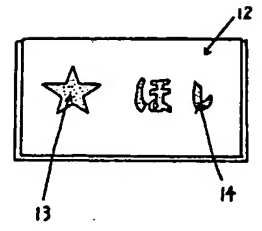
第3図



第4図



第7図



第8図